

SÉRIE A, N° 906

N° D'ORDRE :

1723

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ALBESCO

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES PROPIOPHÉNONES $\alpha\alpha\beta\beta$ TÉTRA-SUBSTITUÉES ET DE LEURS PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES, PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 40 juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*

BLAISE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922



SÉRIE A, N° 906

N° D'ORDRE :

1723

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ALBESCO

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES PROPIOPHÉNONES $\alpha\alpha\beta\beta$ TÉTRA-SUBSTITUÉES ET DE LEURS PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*

BLAISE..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 } VÉLAIN.
 } BOUSSINESQ
 } BOUTY.

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
 G. BONNIER..... Botanique.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
 HAUG..... Géologie.
 H. LE CHATELIER..... Chimie générale.
 G. BERTRAND..... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
 CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
 C. CHABRIE..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale.
 EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém
 MARCHIS..... Aviation.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Anatomie et physiologie comparées.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Mécanique rationnelle.
 Cl. GUICHARD..... Géométrie supérieure.
 LAPICQUE..... Physiologie.
 GENTIL..... Géographie physique.
 VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des variat.
 COTTON..... Physique générale.
 DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie
 C. FABRY..... Physique.
 CHARLES PÉREZ..... Zoologie
 LÉON BERTRAND..... Géologie appliquée et géologie région.
 DANGEARD..... Botanique (Enseignement P. C. N.).
 LESPIEAU..... Théories chimiques.
 LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.
 MONTEL..... Mathématiques générales.
 MAURAIN..... Physique du Globe.

Professeurs.....

HEROUARD..... Zoologie.
 RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
 RABAUD..... Biologie expérimentale.
 PORTIER..... Physiologie.
 BLAISE..... Chimie organique.
 PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 AUGER..... Chimie analytique.
 M. GUICHARD..... Chimie minérale.
 GUILLET..... Physique.

Secrétaire..... D. TOMBECK

A NOTRE MAITRE
M. le PROFESSEUR A. HALLER
MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de notre profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA FEMME

A MON FILS

Témoignage d'affection.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPIOPHÉNONES $\alpha\alpha\beta\beta$ TÉTRASUBSTITUÉES ET DE LEURS PRODUITS DE DÉDOUBLEMENT SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM.

INTRODUCTION

Dans leurs recherches sur l'alcoylation des cétones aliphatiques et des cétones mixtes, forme acétophénone, M. Haller et ses élèves ⁽¹⁾ ont montré qu'on peut, par l'emploi de l'amidure de sodium, obtenir systématiquement des cétones aliphatiques hexaalcoylées et mixtes trialcoylées, dans lesquelles aucun des atomes de carbone voisins du groupement CO ne porte plus d'hydrogène :



et



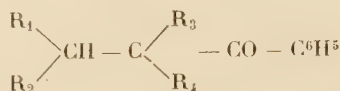
A peu d'exceptions près, ces cétones sous l'influence de l'amidure de sodium se scindent en amides et carbures conformément aux réactions suivantes :



Tant que les radicaux $R_1R_2R_3$, dans la série de l'acétophénone, ne sont pas des radicaux lourds, la coupure se fait suivant l'équation II ; dès qu'ils le deviennent, la rupture se fait également suivant l'équation III.

(1) HALLER et BAUER. *An. Ch.*, 8^e série, t. XXVIII, p. 373 ; XXIX, p. 313 ; HALLER et BAUER. *An. Ch.*, 9^e série, t. I, p. 5 ; HALLER et BAUER, Mlle LUCAS. *Bull.* (4) 3, 1155 (1908) ; PH. DUMESNIL. *Ann. Ch.*, 9^e série, VIII, p. 70.

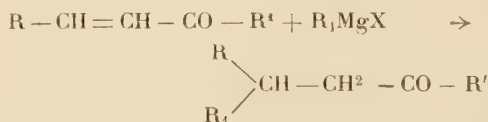
Sur le conseil de M. A. Haller il nous a paru intéressant d'étendre cette étude aux cétones de la forme :



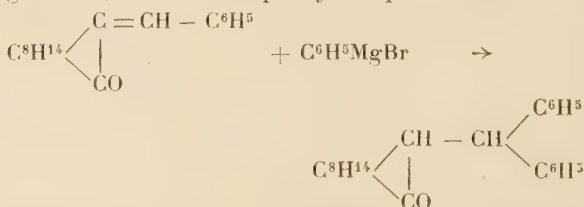
dans lesquelles R_3 et R_4 sont des radicaux aliphatiques, R un radical aromatique et R_2 un radical gras ou aromatique : si la coupure se fait dans le sens II, nous avons ainsi une méthode générale de préparation des amides et acides propioniques $\alpha\alpha$ alcoylés, $\beta\beta$ disubstitués, jusqu'ici très peu connus.

Pour effectuer la synthèse de ces cétones dont aucune n'avait encore été signalée, nous nous sommes inspirés des recherches de M. Kohler ⁽¹⁾ et de M. Haller.

M. Kohler, en faisant réagir les dérivés organomagnésiens RMgX sur des cétones aliphatiques et aliphatoaromatiques non saturées en $\alpha\beta$, a établi que le radical R au lieu de se porter sur le groupement cétonique se fixe sur l'atome de carbone β du groupe éthylénique en donnant des composés saturés :



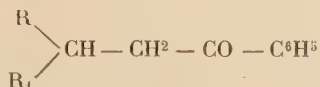
Vers la même époque M. Haller ⁽²⁾, en effectuant la même réaction avec le benzalcampbre et du bromure de phénylmagnésium, obtint du diphenylcamphométhane :



⁽¹⁾ KOHLER. *Amer. Chem. Jour.*, XXXI, p. 642, XXXIII, pp. 21, 35, 153, 334, XXXIV, p. 133.

⁽²⁾ HALLER et BAUER. *C. R.*, 142, p. 971.

En opérant suivant les méthodes signalées ci-dessus nous avons réussi à préparer les cétones substituées en $\beta\beta$:



à partir de :

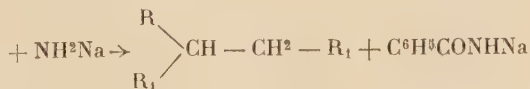
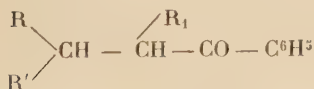


R, étant un radical aromatique.

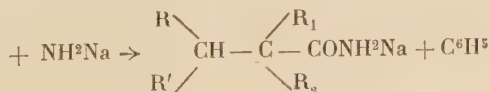
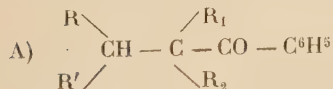
Voulant ensuite substituer ces corps en $\alpha\alpha$, nous avons appliqué la méthode de M. Haller à l'amidure de sodium.

La première substitution s'est toujours effectuée normalement, par contre la seconde se fait assez difficilement.

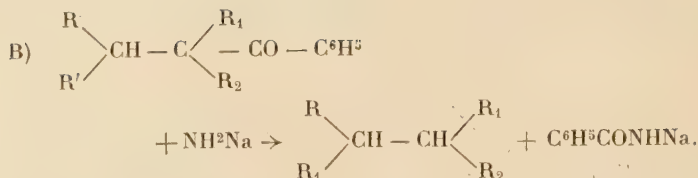
Bien plus, il nous est arrivé de constater que sous l'action de l'amidure de sodium la molécule monosubstituée se coupe également en donnant un carbure et la benzamide, d'après :



Les cétones $\beta\beta\alpha\alpha$ substituées, une fois préparées, nous avons étudié leur dédoublement sous l'influence de l'amidure de sodium et avons constaté que la scission des molécules s'effectuait dans les deux sens suivants :



et :



En ce qui concerne l'exposé de ce travail, nous décrirons dans la première partie l'action des dérivés organomagnésien sur les cétones non saturées ; dans la deuxième la substitution des hydrogènes du carbone voisin de la fonction cétonique par des radicaux hydrocarbonés, au moyen de l'amidure de sodium et des halogénures correspondants et enfin, dans la troisième partie, nous exposerons les résultats de la coupure de quelques cétones par l'amidure de sodium.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, sous la haute direction de notre vénéré maître, M. Haller ; ses conseils, chaque jour prodigués, nous ont permis de mener nos recherches à bonne fin.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous tenons également à remercier M^{me} Ramart-Lucas, chef de travaux à la Sorbonne, de la sollicitude qu'elle n'a cessé de nous témoigner au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES CÉTONES $\beta\beta$ SUBSTITUÉES

Notre étude a porté sur la benzalacétophénone et la pipéronalacétophénone.

Ces cétones se préparent par condensation de l'acétophénone avec l'aldéhyde benzoïque ou le pipéronal. Nous avons expérimenté tous les modes opératoires, indiqués dans la littérature, afin de pouvoir nous arrêter à celui qui donne les meilleurs rendements.

I. *Benzalacétophénone*. — Pour la benzalacétophénone la méthode la plus souvent mentionnée est celle qui consiste à faire la condensation en milieu alcoolique en présence de la soude ; ce mode de préparation, cependant, ne nous a jamais donné que d'assez mauvais rendements ; il en est de même quand on utilise l'amidure de sodium ou la pyridine. Au contraire, en opérant en présence de l'acide chlorhydrique les rendements sont bien meilleurs, aussi avons-nous adopté cette façon d'opérer, qui est celle de MM. Anschütz et Montfort ⁽¹⁾ modifiée.

120 g. d'acétophénone sont dissous dans 106 g. d'aldéhyde benzoïque et refroidis à -10° dans un mélange de glace et sel.

On fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation complète. Le poids du ballon qui contenait le mélange aldéhyde et cétone augmente de 45 g. On le laisse

(¹) ANSCHÜTZ et MONTFORT. A 284, p. 2.

pendant 12 heures dans la glacière et le chlorure, résultat de la condensation, se prend en masse.

Pour avoir la cétone non saturée il suffit de chauffer ce chlorure au-dessus de son point de fusion; il y a élimination d'acide chlorhydrique.

La benzalacétophénone a été séparée de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone, qui n'ont pas réagi, par distillation.

Elle bout à 219° - 220° sous 18 mm. Par ce procédé le rendement est presque théorique.

La cétone ainsi préparée, se présente en beaux cristaux jaunes, fondant à 58° .

Elle est soluble dans l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool et la ligroïne.

II. *Pipéronalacétophénone*. — Pour la préparation de la pipéronalacétophénone nous avons trouvé que la meilleure méthode était la condensation du pipéronal avec l'aldéhyde benzoïque en solution alcoolique, en présence de soude.

Dans ce cas le rendement s'élève jusqu'à 95 o/o.

60 g. de pipéronal et 48 g. d'acétophénone sont dissous dans 400 cm^3 d'alcool à 95° . On ajoute 40 g. d'une solution de soude à 10 o/o et les cristaux de la pipéronalacétophénone apparaissent.

Elle fond à 128° ⁽¹⁾.

Peu soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, elle est assez soluble dans l'alcool à chaud.

III. *Benzalméthylacétophénone et benzaléthylacétophénone*. — Dans nos recherches pour identifier quelques corps, nous avons eu besoin de préparer la benzalméthylacétophénone et la benzaléthylacétophénone.

Pour toutes les deux nous avons employé la même méthode que pour la benzalacétophénone, avec la seule différence que le chlorure obtenu par l'action de l'acide chlorhy-

(¹) KOSTANECKY et SCHNEIDER. *B.*, 29, p. 1892.

drique sur le mélange aldéhyde benzoïque et éthylphénylcétone d'une part et d'aldéhyde benzoïque et de propylphénylcétone d'autre part, a été transformé en cétone non saturée correspondante, par l'action de la pyridine. Dans ces conditions l'acide chlorhydrique s'élimine assez facilement

134 g. d'éthylphénylcétone sont dissous dans 106 g. d'aldéhyde benzoïque et refroidis à -10° .

De même 148 g. de propylphénylcétone sont mélangés avec 106 g. d'aldéhyde benzoïque et mis dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation. Après 12 heures de repos dans la glacière, les deux chlorures sont dissous dans leur poids de pyridine et chauffés à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement, on ajoute de l'éther; on lave plusieurs fois d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, on sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille.

La benzalméthylacétophénone déjà préparée par M. Kohler ⁽¹⁾ est un liquide épais qui bout à 204° sous 14 mm.

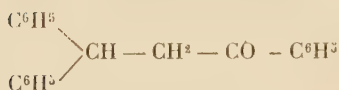
La benzaléthylacétophénone, huile visqueuse, passe à 208° sous 14 mm.

Analyse de la benzaléthylacétophénone :

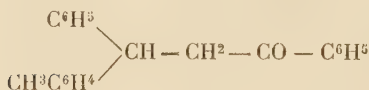
	Substance	0 g. 2575	
	CO ²	0 g. 8120	
	H ² O	0 g. 1590	
	Trouvé		Calculé
	p. 100		p. C ¹⁷ H ¹⁸ O
	—		—
C	86,00		86,43
H	6,86		6,78

(1) KOHLER. *Am. Chem. Journ.*, 31, p. 655.

CHAPITRE PREMIER

Action des composés organomagnésiens sur la
benzalacétophénone.ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM
SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE $\beta\beta$ *diphénylpropiophénone*

Cette cétone a été préparée dans les conditions qu'indique M. Kohler ⁽¹⁾, par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzalacétophénone et le produit obtenu s'est montré identique à celui obtenu par le savant américain.

ACTION DU PARABROMOTOLUÈNE MAGNÉSIUM
SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE $\beta\beta$ *phényl p. tolylpropiophénone*.

Lorsqu'à une solution de parabromotoluénemagnésium dans l'éther anhydre on ajoute de la benzalacétophénone, il se déclare une réaction très vive : l'éther entre en ébullition et il se forme un précipité rouge, qui ne tarde pas à se dissoudre.

Pour avoir une réaction moins violente nous avons opéré comme suit :

On met dans un ballon bien sec surmonté d'un réfrigérant ascendant Vigreux, 12 g. 7 de magnésium, qu'on fait entrer

(1) KOHLER. *Am. Chem. Journ.*, 31, p. 649.

en réaction avec 80 g. de parabromotoluène dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre.

Cette solution de parabromotoluène magnésium est refroidie à -10° ; on y fait alors tomber goutte à goutte la benzalacétophénone (80 g.) en solution étherée.

Après introduction complète de la cétone, on chauffe 2 heures à l'ébullition pour achever la réaction.

On détruit ensuite le magnésien en le versant sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium. La solution étherée préalablement lavée et desséchée sur du sulfate de soude sec, est distillée. Après départ de l'éther il reste une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse par refroidissement.

Cristallisée dans l'alcool, la diphénylparatolylpropiophénone se présente en petits cristaux incolores qui fondent à 96° , et distillent à 254° sous 12-13 mm.

Elle est soluble dans l'éther, le benzène et moins soluble dans l'alcool.

Analyse :

	Substance	0 g. 4590	
	CO ²	1 g. 4735	
	H ² O	0 g. 2780	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ²⁰ O
C	87,55		88,00
H	6,72		6,66

ACTION DU BROMURE DE PARAANISYLMAGNÉSIUM
SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$ phénylanisylpropiophénone.



Dans une solution étherée de bromure d'anisylmagnésium, obtenue par l'action de 15 g. de magnésium sur

120 g. de parabromanisol, nous avons fait arriver 105 g. de benzalacétophénone dissous dans l'éther anhydre.

La réaction assez vive, est achevée par un chauffage à l'ébullition de quelques heures.

La $\beta\beta$ phénylanisylpropiophénone qui résulte de la décomposition du magnésien, est soluble dans l'éther ; après distillation de celui-ci, on sépare la cétone du dianisyle qui se forme, comme produit secondaire, par distillation dans le vide.

Elle bout à 275^0 - 280^0 sous 14 mm.

Cristallisée dans un mélange d'alcool-éther, la $\beta\beta$ phénylanisylpropiophénone se présente en cristaux incolores qui fondent à 93^0 .

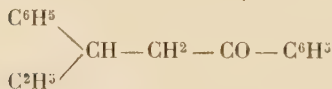
M. Kohler ⁽¹⁾ a préparé le même corps, en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur l'anisalacétophénone.

Analyse :

	Substance	0 g. 2775	
	CO ²	0 g. 8460	
	H ² O	0 g. 1630	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²² H ²⁰ O ²
C	83,14		83,54
H	6,52		6,32

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA BENZALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$ phényléthylepropiophénone.



La réaction entre la benzalacétophénone et le bromure d'éthylmagnésium est très vive ; en même temps que l'éther entre en ébullition, il se forme un précipité rouge qui se dissout bientôt.

(1) KOHLER. *Ann. chem. Journ.*, XXXVIII, p. 550.

Avec 12 g. 6 de magnésium, 58 g. de bromure d'éthyle et 105 g. de benzalacétophénone on obtient 70 g. de $\beta\beta$ phényl-éthylpropiophénone.

Celle-ci bout à 185° sous 14 mm.

On obtient, en outre, des produits de condensation supérieurs qui sous 14 mm. distillent à partir de 200° mais le thermomètre monte graduellement et l'on n'observe pas de palier fixe.

L'huile résultante est fort visqueuse ; tous les essais pour la faire cristalliser ont été infructueux. Dans les opérations précédentes nous avons également eu des huiles semblables, mais en proportions moindres.

La phényléthylpropiophénone, cristallisée dans l'alcool absolu, fond à 58° ; elle est très soluble dans tous les solvants organiques.

Analyses :

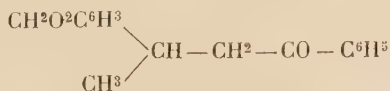
	I	II	
Substance	0,2225	0,3060	
CO ²	0,6985	0,9555	
H ² O	0,1580	0,2080	
	Trouvé p. 100	II	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O
	I		
C	85,62	85,16	85,71
H	7,88	7,55	7,56

CHAPITRE II

Action des composés organomagnésiens sur la pipéronalacétophénone.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIIUM SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthylepropiophénone.



Dans une solution d'iodure de méthylmagnésium obtenu

avec 12 g. de magnésium et 70 g. d'iodure de méthyl, nous avons fait tomber à l'état solide par petites portions, et en agitant continuellement 120 g. de pipéronalacétophénone.

La réaction est très vive ; il se forme un précipité rouge qui se dissout aussitôt et l'éther commence à bouillir.

Pour finir, on chauffe pendant 2 heures. Le magnésien est soluble dans l'éther, à qui il communique une teinte rougeâtre ; on le décompose avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium.

Après distillation de l'éther, il reste une huile qui est fractionnée dans le vide. Sous 16 mm. la méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone bout à 240°.

Nous avons pu séparer 50 g. de cétone qui, par refroidissement, a cristallisé.

Au-dessus de 240°, il passe une huile sans que le thermomètre s'arrête à une température fixe. C'est un goudron d'où nous n'avons rien pu retirer.

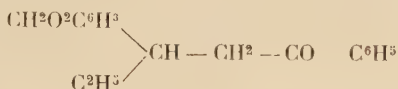
La méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone, cristallisée dans l'éther, se présente en beaux prismes solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther, et qui fondent à 73°.

Analyses :

	I	II	
	—	—	
Substance	0,3210	0,3045	
CO ²	0,8950	0,8465	
H ² O	0,1725	0,1640	
	Trouvé p. 100		Calculé pour
	—		C ¹⁷ H ¹⁶ O ³
	I	II	—
C	76,04	75,82	76,11
H	5,97	5,98	5,97

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM
SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

ββ méthylènedioxyphényléthylpropiophénone.



Comme dans la préparation précédente, 126 g. de pipéronalacétophénone sont ajoutés, à l'état solide, à une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium obtenu par l'action de 12 g. de magnésium sur 55 g. de bromure d'éthyle.

La réaction très vive se caractérise par la formation d'un précipité qui se dissout rapidement dès les premières portions de pipéronalacétophénone ajoutées. Par un chauffage de quelques heures la solution de magnésien devient tout à fait claire.

La méthylènedioxyphényléthylpropiophénone obtenue par la décomposition du magnésien au moyen d'une solution de chlorure d'ammonium, est séparée par fractionnement dans le vide.

Elle bout à 233° sous 11 mm. et se prend en masse par refroidissement.

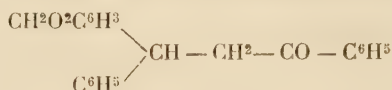
Cristallisée dans un mélange d'alcool-éther, elle se présente sous forme de jolis prismes incolores qui fondent à 58°.

Analyse :

	Substance	0 g. 2230	
	CO ²	0 g. 6235	
	H ² O	0 g. 1280	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O ³
C	76,25		76,59
H	6,37		6,38

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM
SUR LA PIPÉRONALACÉTOPHÉNONE

$\beta\beta$ *phénylméthylènedioxyphénylpropiophénone.*



Sur une solution de bromure de phénylmagnésium obtenu par l'action de 15 g. de magnésium sur 100 g. de bromure de phényl dissous dans l'éther anhydre, nous avons fait agir 126 g. de pipéronalacétophénone, ajoutée par petites portions à l'état solide.

La réaction, moins violente que dans les cas précédents, est parachevée par une ébullition de quelques heures.

La décomposition de magnésien a été faite par une solution de chlorure d'ammonium et la cétone qui en résulte est isolée par distillation dans le vide.

Elle bout vers 280° sous 14 mm. et par refroidissement se prend en masse.

Cristallisée dans l'éther, elle se présente en petits cristaux fondant à 97°.

Dans l'alcool à chaud elle se dissout facilement, mais par refroidissement se sépare sous forme d'huile qui ne tarde pas à se solidifier.

Le benzène la dissout très bien.

Analyse :

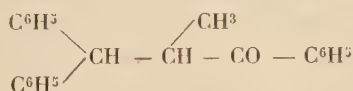
	I		II
Substance	0 g. 3455		0 g. 2075
CO ²	1 g. 0055		0 g. 6070
H ² O	0 g. 1700		0 g. 1030
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²² H ¹⁸ O ³
	I	II	
C	79,37	79,78	80,00
H	5,46	5,51	5,45

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES CÉTONES $\beta\beta$ $\alpha\alpha$ SUBSTITUÉES

Les cétones $\beta\beta$ substituées, préparées, comme il vient d'être exposé dans la première partie de notre travail, nous avons, pour les substituer en $\alpha\alpha$, employé la méthode générale à l'amidure de sodium.

$\beta\beta$ diphényl α méthylpropiophénone ⁽¹⁾.



Dans un ballon muni d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant Vigreux, on introduit 150 g. de benzène anhydre exempt de thiophène, 75 g. de $\beta\beta$ diphénylpropiophénone et 13 g. 5 d'amidure de sodium, réduit en poudre impalpable.

On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage presque plus d'ammoniaque.

L'amidure disparaît peu à peu, au fur et à mesure de la formation du dérivé sodé de la cétone, lequel reste en solution.

Au bout de 4 heures la réaction est terminée.

On laisse refroidir et on ajoute 55 g. d'iodure de méthyle. Après une heure de repos, on chauffe pour achever la réaction. L'iodure de sodium se dépose abondamment.

Après refroidissement on verse peu à peu de l'eau distillée dans le ballon.

La couche benzénique est lavée plusieurs fois avec de l'eau ; on la sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille le benzène.

⁽¹⁾ Cette partie de notre travail a été publiée en collaboration avec Mme RAMART dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLXXIV, p. 1289.

La diphénylméthylpropionphénone est séparée par distillation dans le vide.

Elle bout à 254° sous 14 mm. Le liquide jaunâtre qui distille, se prend en masse par refroidissement.

Recristallisée dans l'alcool-éther, elle se présente en prismes incolores, fondant à 102°-103° (non corrigé).

Pour cette même cétone, M. Kohler ⁽¹⁾ donne comme point de fusion 105°.

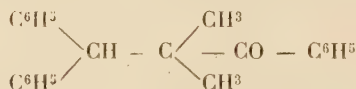
Aussi l'avons-nous préparée par sa méthode, c'est-à-dire en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la benzal-méthylacétophénone.

Le corps obtenu est en tous points identique à celui préparé par l'amidure de sodium.

Analyse :

	Substance	0 g. 2800	
	CO ²	0 g. 9015	
	H ² O	0 g. 1714	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ²⁰ O
C	87,81		88,00
H	6,80		6,66

ββ diphényl αα diméthylpropionphénone ⁽²⁾.



Pour réaliser la substitution du deuxième méthyle, il a fallu opérer au sein du toluène.

Sur la diphénylméthylpropionphénone sodée, obtenue par l'action de 5 g. d'amidure de sodium sur 30 g. de cétone dissoute dans 60 g. de toluène, nous avons fait agir 20 g. d'iode de méthyle.

Le produit cherché fond à 90°, après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ Voir *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

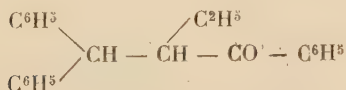
Cette substitution se fait difficilement et l'on obtient à peine 40 o/o du produit diméthylé pur et cristallisé. Dans les eaux mères, il reste un mélange du dérivé monométhylé de P. F. 103°, du dérivé diméthylé et peut-être même des produits de coupure du dérivé monométhylé. Comme il nous était très difficile de purifier ce mélange nous l'avons traité après rectification par un excès d'amidure de sodium au sein du xylène.

Dans ces conditions, il s'est formé des produits de scission du dérivé diméthylé que nous étudierons plus loin, tandis que la $\beta\beta$ diphényl α méthylpropiophénone fondant à 103° a été régénérée.

Analyse :

	Substance	0 g. 3215	
	CO ²	1 g. 0330	
	H ² O	0 g. 2040	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²³ H ²⁰ O
	—		—
C	87,63		87,89
H	7,05		7,00

$\beta\beta$ diphényl α éthylpropiophénone.



Cette cétone a été obtenue en éthylant la diphénylpropiophénone.

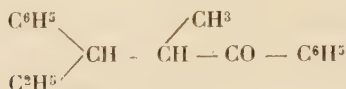
Sur 30 g. de celle-ci, dissoute dans 60 g. de benzène, nous avons fait réagir 4 g. 5 d'amidure de sodium et 20 g. d'iodure d'éthyle.

La diphényléthylpropiophénone obtenue après les traitements décrits pour son homologue inférieur, a été recristallisée dans un mélange d'alcool et d'éther.

Elle fond à 118°.

Analyse :

	Substance	0 g. 1980	
	CO ²	0 g. 6345	
	H ² O	0 g. 1265	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²³ H ²⁰ O
C	87,40		87,89
H	7,09		7,00

ββ phényléthyl α méthylpropiophénone.

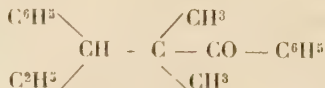
Nous avons employé 50 g. de phényléthylpropiophénone dissous dans 100 g. de benzine, sur lesquels nous avons fait réagir 9 g. d'amidure de sodium et après sodation 35 g. d'iode de méthyle.

On chasse ensuite le benzène ; il reste une huile qui passe sans laisser de résidus, à 194° sous 14 mm.

Cette huile laisse se déposer très difficilement, après plusieurs refroidissements dans un mélange de glace et sel, des cristaux qui fondent à 54°-55°. Ces cristaux sont très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, moins solubles dans la ligroïne.

Analyse :

	Substance	0 g. 5245	
	CO ²	1 g. 6355	
	H ² O	0 g. 3675	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O
C	85,04		85,71
H	7,78		7,93

ββ phényléthyle αα diméthylpropiophénone.

La cétone obtenue ci-dessus a été sodée et traitée par l'io-

de méthyle en vue d'obtenir la phényléthyldiméthylpropiophénone.

Sur 25 g. de cétone dissous dans 50 g. de toluène nous avons fait réagir 4 g. 5 d'amidure de sodium et 20 g. d'iode de méthyle.

L'huile qui reste après la distillation du benzène, est soumise à une rectification dans le vide.

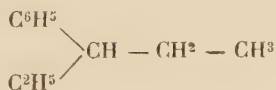
Sous 10 mm. nous avons séparé une portion qui passe avant 120°; puis le thermomètre monte à 180° et on recueille une deuxième portion entre 180° et 190°.

La première portion plusieurs fois redistillée et finalement rectifiée sur du sodium, nous a fourni un liquide mobile; limpide, d'odeur assez agréable qui bout vers 195° sous la pression atmosphérique.

Analyse :

	Substance	0 g. 2240	
	CO ²	0 g. 7420	
	H ² O	0 g. 2155	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶
C	90,34		89,20
H	10,68		10,80

C'est le carbure :



qui résulte de la coupure de la phényléthylméthylpropiophénone.

La deuxième partie constituée par la cétone diméthylée, redistillée, bout à 187° sous 10 mm.

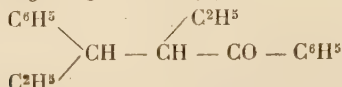
C'est une huile visqueuse que nous n'avons pas pu faire cristalliser.

Analyse :

Substance	0 g. 4510
CO ²	1 g. 4135
H ² O	0 g. 3370

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O
C	85,47	85,71
H	8,30	8,27

$\beta\beta$ phényléthyle α éthylpropiophénone ⁽¹⁾.



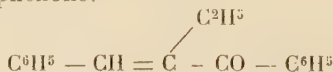
Sur la $\beta\beta$ phényléthylpropiophénone, sodée, obtenue avec 70 g. de cétone et 12 g. 5 d'amidure de sodium dans 200 g. de benzène, nous avons fait réagir 50 g. d'iodure d'éthyle.

On chauffe jusqu'à ce que l'iodure de sodium ne se dépose plus. La solution benzénique lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre est soumise à la distillation.

Il reste une huile qui fractionnée dans le vide passe à 200° sous 15 mm. sans presque laisser de résidu. Le corps obtenu se prend en masse assez facilement, contrairement à ce qui s'est passé avec l'homologue inférieur.

La $\beta\beta$ phényléthyl α éthylpropiophénone cristallisée dans l'alcool, se présente en belles aiguilles qui fondent à 68°.

Nous avons préparé la même cétone en condensant la benzyléthylacétophénone.

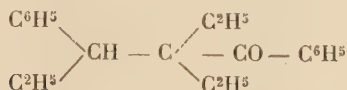


avec le bromure d'éthylmagnésium; les deux corps sont identiques.

Analyse :

	Substance	0 g. 2125	
	CO ²	0 g. 6685	
	H ² O	0 g. 1600	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁹ H ²² O
C	85,80		85,71
H	8,36		8,27

(1) Voir *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

$\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone ⁽¹⁾

50 g. de $\beta\beta$ phényléthyl α éthylpropiophénone ont été sodés par 9 g. d'amidure de sodium au sein de 100 g. de toluène qui prend une teinte foncée presque noire. Sur la cétone sodée ainsi obtenue, nous avons fait réagir 35 g. d'iode d'éthyle à l'ébullition pendant 5 heures. Au bout de ce temps la coloration de la solution passe au jaune clair.

La $\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone qui prend naissance, est isolée par fractionnement dans le vide.

Le même fait que dans la diméthylation de la $\beta\beta$ phényléthyl α méthylpropiophénone est à remarquer, à savoir : qu'à côté de la cétone diéthylée — produit normal de la réaction — on trouve un carbure résultant de la coupure de la molécule. Ce carbure, en faibles quantités d'ailleurs, distille avant la cétone ; nous avons pu en isoler une certaine quantité à la suite de plusieurs rectifications.

Il bout à 195° sous 760 mm.

C'est un liquide très mobile d'odeur forte et assez agréable.

Analyse :

	Substance	0 g. 1950	
	CO ²	0 g. 6325	
	H ² O	0 g. 1930	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁸
C	88,46		88,88
H	11,00		10,49

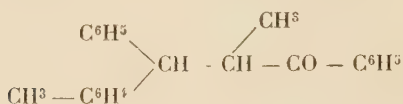
La cétone diéthylée, rectifiée dans le vide, est une huile visqueuse, bouillant à 180° sous 10 mm.

(1) *G. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

Analyse :

	Substance	0 g. 5255	
	CO ²	1 g. 6420	
	H ² O	0 g. 4255	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²¹ H ²⁶ O
C	85,21		85,71
H	8,99		8,84

ββ phénylp. tolyl α méthylpropiophénone.



Cette cétone a été préparée par l'action de 6 g. 5 d'amidure de sodium sur 40 g. de phénylp. tolylpropiophénone et de 28 g. d'iodure de méthyle

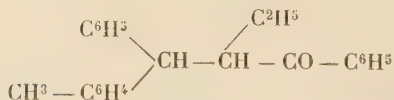
Après avoir distillé le benzène qui a servi de solvant, on obtient une huile qui se prend facilement en masse.

Recristallisée dans l'alcool, la ββ phénylparatolyl α méthylpropiophénone se présente en petits cristaux incolores qui fondent à 116°. Ils sont peu solubles dans l'éther et la ligroïne.

Analyse :

	Substance	0 g. 2440	
	CO ²	0 g. 7805	
	H ² O	0 g. 1570	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²³ H ²⁸ O
C	87,23		87,89
H	7,14		7,00

ββ phénylp. tolyl α éthylpropiophénone.



L'éthylation de la phényltolylpropiophénone s'obtient par

l'action de 4 g. 5 d'amidure de sodium sur 30 g. de cétone et 20 g. d'iodure d'éthyle. La réaction se passe au sein de 60 g. de benzène anhydre ; on chauffe 4 heures avant d'ajouter l'iodure d'éthyle et 3 heures après cette addition.

En éliminant le benzène, il reste, une huile qui se prend en masse.

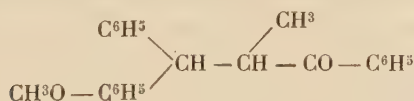
Recristallisée dans un mélange d'alcool-éther, la $\beta\beta$ phénylparatolyl α éthylpropiophénone fond à 131° et bout à 252° sous 12 mm.

Elle se présente en petits cristaux incolores peu solubles dans la ligroïne, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyses :

	I	II	
Substance	0 g. 3040	0 g. 2430	
CO ²	0 g. 9695	0 g. 7755	
H ² O	0 g. 1990	0 g. 1630	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O
	I	II	
C	86,97	87,03	87,32
H	7,27	7,45	7,59

$\beta\beta$ phénylméthoxyphényl α méthylpropiophénone.



Comme dans les cas précédents, 33 g. de $\beta\beta$ phénylméthoxyphénylpropiophénone sodés par 4 g. 5 d'amidure de sodium, sont traités par 20 g. d'iodure de méthyle.

Après plusieurs lavages, la solution benzénique séchée sur du sulfate de soude anhydre est soumise à la distillation pour chasser le benzène.

L'huile qui reste dissoute dans l'alcool, laisse déposer des cristaux qui fondent à 128° .

Peu soluble dans l'éther et la ligroïne, la $\beta\beta$ phénylméthoxyphényl α méthylpropiophénone est soluble dans l'alcool à chaud.

Analyses :

	I	II	
Substance	0 g. 3185	0 g. 2620	
CO ²	0 g. 9705	0 g. 7970	
H ² O	0 g. 1945	0 g. 1580	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²³ H ²² O ²
	I	II	
C	83,10	82,96	83,63
H	6,78	6,70	6,66

$\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthyl α méthylpropiophénone.



Sur 50 g. de $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthylpropiophénone dissout dans 120 g. de benzène anhydre, nous avons fait agir 9 g. d'amidure de sodium à chaud pendant 4 heures. A la cétone sodée ainsi obtenue on ajoute 40 g. d'iodure de méthyle. On chauffe à l'ébullition pendant 5 heures, et puis on soumet le produit au traitement habituel et on distille le benzène.

L'huile qui reste, rectifiée dans le vide, passe à 220° sous 11 mm. Dissoute dans un peu d'éther et d'éther de pétrole, elle cristallise très difficilement après plusieurs immersions dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

Les cristaux fondent à 70° ; mélangés avec de la cétone de laquelle on est parti, ils fondent à 55°.

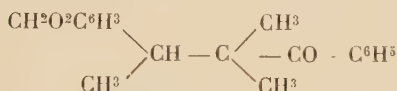
La $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthyle α méthylpropiophénone est très soluble dans l'éther et dans le benzène, moins soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole.

Analyse :

Substance	0 g. 3225
CO ²	0 g. 9050
H ² O	0 g. 1890

	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ O ³
C	76,53	76,59
H	6,51	6,38

ββ méthylènedioxyphénylméthyle
αα diméthylpropiophénone,



Sur 24 g. de la cétone obtenue précédemment, dissous dans 100 g. de toluène, nous avons fait réagir 5 g. d'amidure de sodium et 25 g. d'iodure de méthyle.

Après le traitement habituel, nous avons recueilli par distillation dans le vide, d'abord une petite quantité d'un produit qui bout, sous 13 mm., avant 200°; puis une portion passant à 231° et constituée par la cétone cherchée.

La première portion redistillée sur du sodium nous a fourni quelques gouttes d'un produit mobile, incolore, d'une odeur assez agréable et qui passe vers 230° sous la pression atmosphérique.

C'est le carbure qui provient de la coupure de la cétone monométhylée, grâce à une réaction qui trouve son analogue dans celle déjà signalée pour la ββ phényléthyl α méthylpropiophénone.

La ββ méthylènedioxyphénylméthyle αα diméthylpropiophénone est une huile visqueuse. Tous les essais faits pour la faire cristalliser ont été infructueux.

Analyse :

Substance	0 g. 4000
CO ²	1 g. 1295
H ² O	0 g. 2525

	Trouvé p. 100	Calculé pour $C^{19}H^{20}O^3$
C	77,01	77,02
H	7,01	6,75

$\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle α méthylpropiophénone.



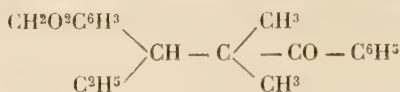
Cette cétone obtenue par méthylation de la $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthylpropiophénone est une huile qui distille à 236° sous 15 mm.

Même maintenue plusieurs semaines dans un mélange réfrigérant de glace et sel, elle ne cristallise pas.

Analyse :

	Substance	0 g. 5755	
	CO ²	1 g. 6235	
	H ² O	0 g. 3510	
	Trouvé p. 100		Calculé pour $C^{19}H^{20}O^3$
C	76,93		77,02
H	6,77		6,75

$\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropiophénone.



30 g. de la cétone obtenue précédemment ont été sodés au sein de 100 g. de toluène avec 4 g. 5 d'amidure de sodium. En ajoutant 20 g. d'iodure de méthyle, on obtient la cétone diméthylée, que nous avons séparée par distillation.

Les premières portions qui distillent sont constituées par un liquide mobile qui bout avant 200° sous 11 mm. C'est le carbure qui résulte de la coupure de la cétone monosubstituée.

La $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropiophénone est une huile qui distille à 235° sous 11 mm.

Analyse :

	Substance	0 g. 4675	
	CO ²	1 g. 3200	
	H ² O	0 g. 3025	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²⁰ H ²⁰ O ³
C	77,01		77,42
H	7,18		7,09

Le fait que cette cétone n'a pu être purifiée ni par cristallisation ni par distillation, nous fait craindre qu'elle ne soit souillée de l'homologue inférieur qu'aucun moyen ne nous a permis de différencier de celle-ci.

$\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle α éthylpropiophénone.



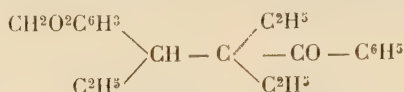
Cette cétone a été obtenue par l'éthylation au moyen de l'iodure d'éthyle de la $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthylpropiophénone préalablement sodée en milieu benzénique par l'amidure de sodium.

C'est une huile sans odeur, passant à 234° - 235° sous 13-14 mm.

Analyses :

	I	II	
	Substance	0,5930	0,5185
	CO ²	1,6865	1,4605
	H ² O	0,3795	0,3300
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²⁰ H ²⁰ O ³
	I	II	
C	77,56	76,82	77,42
H	7,11	7,07	7,09

*Essai de préparation de $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle
 $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone.*



Nous avons essayé de diétyler la $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle α éthylpropiophénone, par la méthode habituelle ; nous avons obtenu d'une part un produit passant vers 130° sous 15 mm. et qui doit être un carbure résultant d'une coupure de la molécule ; d'autre part, un liquide huileux passant vers 230° sous la même pression.

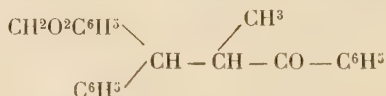
Ce liquide, que nous croyions être la cétone diéthylée cherchée, a été rectifié et analysé.

Analyses :

	I	II	III	
Susbtance	0,4440	0,3660	0,3590	
CO ²	1,2470	1,0210	1,0070	
H ² O	0,2940	0,2430	0,2385	
	Trouvé p. 100			Calculé pour C ²² H ²⁶ O ³
	I	II	III	
C	76,80	76,08	76,50	78,10
H	7,35	7,37	7,38	7,69

Les résultats analytiques obtenus montrent que la cétone cherchée est loin d'être pure et contient un produit de coupure.

$\beta\beta$ méthylènedioxyphénylphényle α méthylpropiophénone.



70 g. de méthylènedioxyphénylphénylpropiophénone ont été sodés en milieu benzénique, avec 8 g.5 d'amidure de

sodium. Quand la réaction est finie, c'est-à-dire quand l'ammoniaque ne se dégage presque plus, on laisse refroidir puis ajoute 40 g. d'iodure de méthyle et chauffe encore 5 heures.

La cétone méthylée, obtenue par distillation du benzène est purifiée par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther elle se présente en belles aiguilles, fondant à 128°.

Analyse :

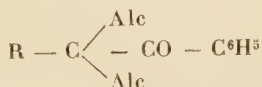
	Substance	0,1985	
	CO ²	0,5840	
	H ² O	0,1050	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²² H ²⁰ O ³
C	80,23		80,23
H	5,87		5,81

TROISIÈME PARTIE

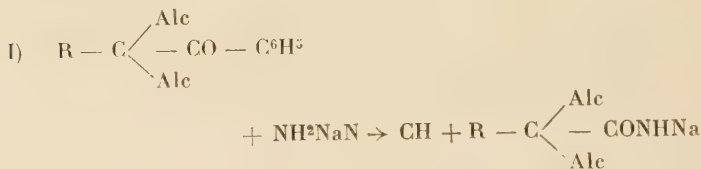
ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM EN EXCÈS SUR LES PROPIOPHÉNONES $\beta\beta\alpha\alpha$ SUBSTITUÉES

Les cétones que nous avons préparées et décrites dans la deuxième partie de notre travail, contenant un atome de carbone quaternaire à côté du CO, sont capables de se scinder sous l'influence d'un excès d'amidure de sodium.

Or, MM. Haller et Bauer et M. Dumesnil ⁽¹⁾, travaillant sur des cétones de la forme :

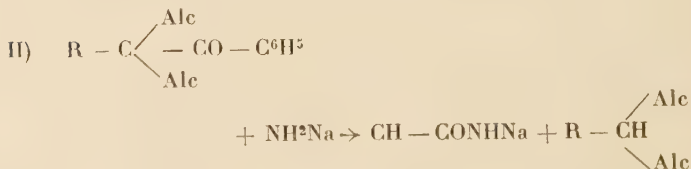


où R est un radical benzyl, xylyl, paraméthoxybenzyl, etc. ont démontré que la scission avait lieu dans le sens de l'équation :



avec obtention des amides correspondantes.

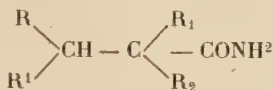
La coupure en sens inverse :



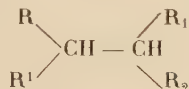
ne s'effectue qu'en faibles proportions.

⁽¹⁾ HALLER et BAUER, *Cr.*, t. CLIII, p. 21 ; DUMESNIL, *Ann. de Ch.*, 9^e série, t. VIII, p. 70.

Avec nos cétones $\beta\beta\alpha\alpha$ substituées la réaction (II) est aussi importante que la réaction (I) et nous obtenons des quantités à peu près égales d'amides :

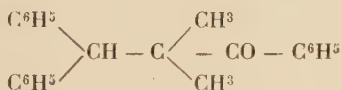


et de carbures :

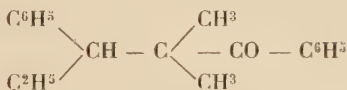


Nous avons fait agir l'amidure de sodium sur les trois cétones suivantes :

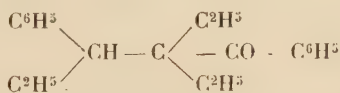
a) $\beta\beta$ diphenyle $\alpha\alpha$ diméthylpropiophénone :



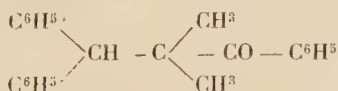
b) $\beta\beta$ phényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropiophénone.



c) $\beta\beta$ phényléthyle $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone.



Action de l'amidure de sodium sur la $\beta\beta$ diphenyl- $\alpha\alpha$ diméthylpropiophénone.



Quand on traite la diphenyldiméthylpropiophénone par un excès d'amidure de sodium en milieu benzénique ou toluénique elle n'est presque pas attaquée ; mais au sein du

(1) *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

xylène, après une ébullition assez prolongée, on obtient la coupure de la molécule.

Dans un ballon de 250 cm³ on introduit 31 g. de diphényldiméthylpropiophénone et 100 g. de xylène anhydre. On ajoute 10 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux et on chauffe le mélange au bain métallique.

Quand la température d'ébullition du xylène est atteinte, il se produit une réaction assez violente. Il se dégage une petite quantité d'ammoniaque, mais au bout de quelques instants l'ébullition se régularise ; on la maintient pendant 5 heures.

Après le refroidissement on verse dans le ballon de l'eau distillée, goutte à goutte ; l'amidure de sodium en excès est détruit, et la solution xylénique qui avait une consistance très visqueuse et une coloration presque noire, s'échauffe.

Elle devient plus fluide, puis au fur et à mesure qu'on ajoute l'eau, il se forme un précipité dont la masse remplit presque tout le ballon.

On continue à ajouter de l'eau, la majeure partie du précipité se dissout et la couche xylénique se sépare. On décante :

On obtient ainsi : 1^o une solution alcaline aqueuse ;

2^o une solution xylénique tenant en suspension un corps cristallin.

La première, acidifiée laisse déposer un mélange d'acide benzoïque et d'un acide fondant, après purification, à 134°.

Quant à la solution xylénique, on la filtre pour séparer le produit solide blanc de P. F. 206°.

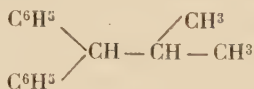
Le liquide, débarrassé de ce composé insoluble, a été séché, puis rectifié.

On obtient finalement :

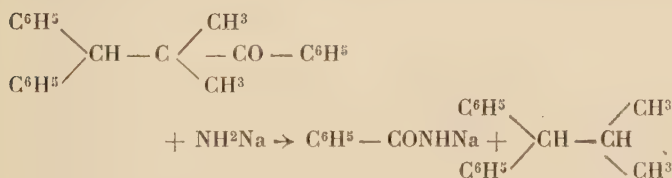
A) de 130° à 200°, sous 14 mm. un liquide mobile, jaunâtre

B) de 200° à 250°, sans que le thermomètre s'arrête à une température fixe, un produit visqueux impur.

A) *αα diphényl β méthylpropane.*



La portion de 130° à 200° distillée plusieurs fois, et en dernier lieu sur du sodium, donne un produit mobile, incolore, très peu odorant, et qui bout à 145°, sous 13 mm., et auquel l'analyse assigne la formule de l'*αα diphényl β méthylpropane*, résultant de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :

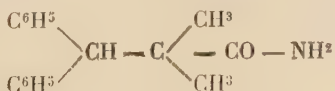


En effet, l'analyse nous a donné :

Substance	10 g. 3340	
CO ²	1 g. 1135	
H ² O	0 g. 2495	
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸
C	90,92	91,43
H	8,30	8,57

D'autre part la benzamide a été décélée dans le résidu que laisse la distillation : elle a été caractérisée par son point de fusion (128°) de plus par saponification, elle a donné de l'acide benzoïque fondant à 120°.

B) *ββ diphényl αα diméthylpropionamide.*



La portion 200°-250°, redistillée fournit un produit visqueux, impur.

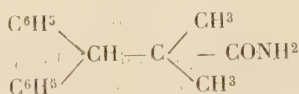
Des essais de cristallisation ne donnent que quelques cristaux d'un corps blanc, fondant vers 120° contenant de l'azote et dont le point de fusion 118°-120° s'abaisse quand on le mélange avec de la benzamide.

Ce produit ne peut être que la $\beta\beta$ diphenyl $\alpha\alpha$ diméthylpropionamide, résultat de la coupure normale de la cétone mise en œuvre.

Pour nous en assurer, nous avons saponifié le produit brut avec de la potasse alcoolique et avons obtenu un acide parfaitement cristallisé, fondant à 134° et identique à celui que nous avons obtenu à côté de l'acide benzoïque dans les eaux mères alcalines et que nous avons mentionné plus haut.

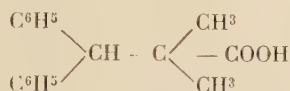
Une partie de ce dernier a été transformée en chlorure acide par SOCl_2 , et sans essayer d'isoler ce chlorure, il a été traité par une solution d'ammoniaque dans de l'éther anhydre. Nous avons obtenu ainsi l'amide bien pure qui cristallise dans le mélange éther-éther de pétrole, en aiguilles blanches, fondant à 122°; solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, moins solubles dans la ligroïne. Cette amide s'est montrée identique au produit fondant vers 120° mentionné plus haut.

L'analyse lui assigne la formule de l'amide :



Analyse :

Substance	0 g. 2015	
CO^2	0 g. 6010	
H^2O	0 g. 1385	
	Trouvé p. 100	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{ON}$
C	84,34	80,63
H	7,63	7,51

Acide $\beta\beta$ diphényl $\alpha\alpha$ diméthylpropionique.

Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons obtenu d'une part cet acide mélangé à de l'acide benzoïque, en acidifiant les eaux mères alcalines et d'autre part, en saponifiant avec de la potasse alcoolique l'amide impure.

Le produit brut a été purifié par transformation en sel de soude, sursaturation de ce sel par l'acide chlorhydrique et cristallisation du précipité dans l'alcool.

Le produit pur se présente en gros cristaux fondant à 134° .

Analyse :

	Substance	0 g. 1760	
	CO ²	0 g. 5165	
	H ² O	0 g. 1120	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O ²
C	80,03		80,31
H	7,07		7,08

Ce même acide avait déjà été préparé par M. Nef ⁽¹⁾, lequel indique aussi 134° comme point de fusion, en chauffant pendant 5 heures à 190° - 220° , un mélange de benzophénone et d'isobutylate de sodium.

C) Tétraphényléthane.

Il restait à examiner le produit solide, assez abondant d'ailleurs, insoluble dans le xylène, et que nous avons séparé par essorage.

(¹) NEF. A., 318, p. 184.

Purifié, il fond à 208°.

Analyses :

	I	II	
Substance	0 g. 1955	0 g. 2300	
CO ²	0 g. 6615	0 g. 7805	
H ² O	0 g. 1180	0 g. 1385	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ²⁶ H ²²
	I	II	
C	92,28	92,64	93,41
H	6,71	6,69	6,59

Or, ces chiffres sont très rapprochés de ceux donnés par la théorie pour le tétraphénylthane (C o/o 93,41 et H o/o 6,59) lequel fond à 209.

Bien mieux, notre corps mélangé à du tétraphénylthane, n'en abaisse pas le point de fusion ; nous pouvons donc affirmer que c'est du tétraphénylthane.

Sa présence en quantité importante est assez difficile à expliquer. Nous rappellerons qu'une réaction semblable a été observée par M. Klingelmann ⁽¹⁾ et M^{me} Ramart-Lucas ⁽²⁾ qui préparant la diphenylacétophénone, ont obtenu, comme produit secondaire le triphénylméthane :

Ces savants faisaient réagir le chlorure de l'acide diphenylacétique sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium : la diphenylacétophénone attendue se forme bien

mais on a en même temps du diphenylméthane

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}^2 \text{ et}$$

du triphénylméthane

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}^1 - \text{C}^6\text{H}^5.$$

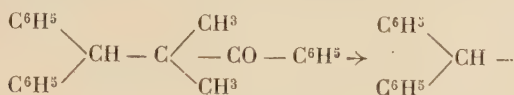
S'il nous est permis d'émettre ici une hypothèse, nous dirons ceci : dans la scission de la molécule on peut suppo-

(1) KLINGELMANN. *Ann. Chem.*, t. CCLXXV, p. 88.

(2) M^{me} RAMART-LUCAS. *An. Ch.*, 8^e série, t. XXX, p. 414.

ser que le groupement $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, assez lourd, reste

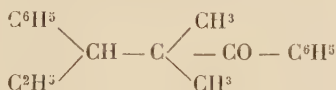
inattaqué et que la valence libre du carbone se sature par la valence correspondant de ce même groupement d'une autre molécule :



et de même :



Action de l'amidure de sodium sur la ββ phényléthyl αα diméthylpropiophénone.



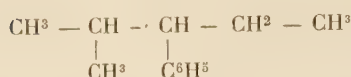
30 g. de ββ phényléthyle αα diméthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène, auxquels on ajoute 10 g. d'amidure de sodium pulvérisé, sont chauffés à l'ébullition pendant 5 heures.

La liqueur devient noire. Après refroidissement on fait tomber dans le ballon de l'eau goutte à goutte, en agitant. Le précipité qui apparaît au commencement se dissout dans l'excès d'eau. On décante la solution xylénique, on la lave, on la sèche et on la distille, comme à l'ordinaire. Les eaux mères alcalines acidifiées ont laissé déposer de l'acide benzoïque.

La distillation de la liqueur xylénique a donné les portions suivantes :

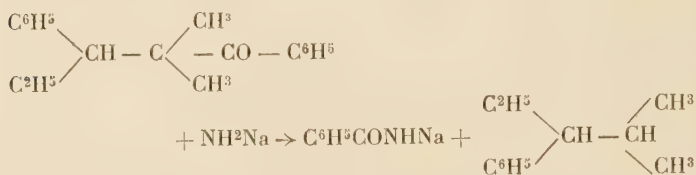
- A) qui passe entre 80° et 150° sous 11 mm. et
- B) de 175° à 190° sous 11 mm.

A) 2 méthyle 3 phénylpentane.



La portion 80⁰-150⁰ distillée plusieurs fois et finalement sur du sodium, donne un produit très odorant, mobile, incolore et qui bout à 200⁰ à la pression atmosphérique.

Nous l'avons reconnu être le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :

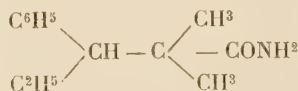


c'est-à-dire du phényl 3. méthyl 2. pentane.

En effet, l'analyse nous a donné des chiffres suivants :

	Substance	0 g. 2135
	CO ²	0 g. 6915
	H ² O	0 g. 2075
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ¹² H ¹⁸
C	88,33	88,88
H	10,81	11,12

B) ββ phényléthyl αα diméthylpropionamide.



La portion 150⁰-195⁰, redistillée nous a fourni un produit visqueux, jaunâtre, bouillant vers 180⁰ sous 11 mm.

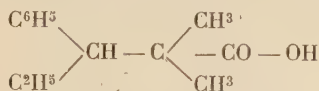
Des essais de cristallisation n'ont donné aucun résultat, mais par saponification nous avons obtenu l'acide ββ phényléthyl αα diméthylpropionique ; celui-ci transformé en chlorure par SOCl², donne avec l'ammoniaque l'amide phényléthyldiméthylpropionique à l'état pur.

C'est une huile visqueuse, d'un aspect vitreux. soluble dans tous les solvants organiques.

Analyse:

	Substance	0 g. 1880	
	CO	0 g. 5195	
	HO	0 g. 1515	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ ON
C	75,36		76,10
H	8,95		9,30

Acide ββ phényléthyl αα diméthylpropionique.



Pour la saponification de l'amide signalée ci-dessus nous avons employé les deux procédés suivants :

a) D'après les indications de M. Bouveault (¹), 5 g. d'amide sont dissous dans 50 g. d'acide sulfurique concentré. Après avoir refroidi ce mélange dans la glace, on ajoute par petites portions 2 g. de nitrite de soude, dissous dans très peu d'eau.

Il se dégage des vapeurs nitreuses et de l'azote ; pour achever la réaction on chauffe au bain-marie à 60° pendant une heure, après quoi la solution sulfurique est versée sur de la glace.

On extrait à l'éther. L'acide phényléthyldiméthylpropionique est séparé de l'acide benzoïque qui l'accompagne, par l'eau chaude. Pour le purifier, on le transforme en sel de soude et reprecipite par l'acide chlorhydrique. On le fait cristalliser dans la ligroïne. Par ce procédé la saponification n'est pas complète, aussi avons-nous fait appel à la saponification en tubes scellés.

(¹) BOUVEAULT. *Bt.* [3], 9, p. 370.

b) 5 g. d'amide sont chauffés pendant 8 heures en tube scellé à 130° avec 10 g. d'acide acétique et 10 g. d'acide chlorhydrique.

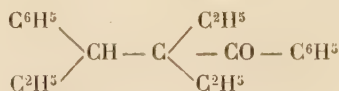
Après refroidissement le tube est ouvert avec les précautions ordinaires. Le contenu est versé dans une ampoule à décantation et l'acide phényléthyl diméthylpropionique est extrait à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées, recueillies sont lavées à l'eau distillée, puis agitées avec une solution du carbonate de sodium à 10 o/o.

Précipité par l'acide chlorhydrique, l'acide $\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diméthylpropionique est mis à cristalliser dans la ligroïne. Il se présente sous la forme de petits cristaux, fondant à 82° solubles dans tous les solvants organiques.

Analyse :

	Substance	0 g. 2215	
	CO ²	0 g. 6135	
	H ² O	0 g. 1755	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O ²
C	75,53		75,72
H	8,80		8,73

Action de l'amidure de sodium sur la $\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone ⁽¹⁾.



30 g. de $\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diéthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène sont chauffés au réfrigérant à reflux, en présence de 10 g. d'amidure de sodium.

Après 5 heures de chauffage, la liqueur xylénique est traitée comme à l'ordinaire :

Les eaux mères alcalines acidifiées laissent déposer un mélange d'acide benzoïque et d'un acide fondant après purification à 68°-69°.

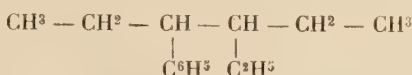
(¹) *C. R.*, t. CLXXIV, p. 1289.

En distillant le xylène, on sépare dans le vide deux portions :

A) Une première qui distille jusqu'à 150° sous 11 mm. ;

B) Une seconde qui passe de 150° à 190° sous 11 mm.

A) 3 *phényle-4 éthyle hexane*

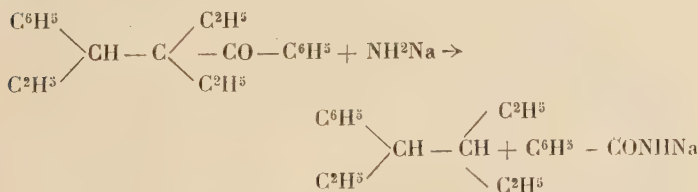


La première portion distillée plusieurs fois, fournit un produit mobile, incolore, d'une odeur agréable et qui bout à 205° à la pression atmosphérique.

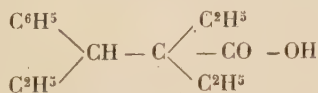
L'analyse donne :

	Substance	0 g. 3020	
	CO ²	0 g. 9745	
	H ² O	0 g. 3150	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁴ H ²²
G	88,00		88,42
H	11,59		11,58

C'est donc le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :



B) *Acide ββ phényléthyl αα diéthylpropionique.*



La portion 150°-190° sous 11 mm. distillée nous a fourni un liquide sirupeux, un peu jaunâtre, qui bout vers 185°;

soumis à la saponification en tube scellé, en présence des acides acétique et chlorhydrique, il donne un corps solide qui cristallisé dans l'éther-éther de pétrole fond à 68°-69°. Les chiffres de l'analyse concordent avec ceux donnés par la théorie pour l'acide $\beta\beta$ phényléthyl $\alpha\alpha$ diéthylpropionique.

Analyse :

	Substance	0 g. 2215	
	CO ²	0 g. 6175	
	H ² O	0 g. 1790	
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ²
C	76,03		76,82
H	8,97		9,40

*Action de l'amidure de sodium sur la $\beta\beta$ diphenyle
 α éthylpropiophénone.*

A propos de cette cétone, nous avons signalé dans la deuxième partie de ce travail la difficulté rencontrée dans la substitution par un radical aliphatique du deuxième hydrogène du carbone voisin du groupement CO.

Au sein du toluène on retrouve intégralement la cétone monosubstituée en α non transformée, mais on obtient en même temps un liquide mobile qui bout presque 100 degrés plus bas que la cétone et auquel l'analyse assigne la constitution d'un carbure.

Nous avons dès lors pensé à faire réagir l'amidure de sodium sur une cétone monosubstituée en α au sein du xylène; un chauffage plus énergique, pouvant déterminer une coupure plus marquée.

30 g. de $\beta\beta$ diphenyle α éthylpropiophénone dissous dans 100 g. de xylène, ont été chauffés à reflux, en présence de 10 g. d'amidure de sodium pendant 5 heures.

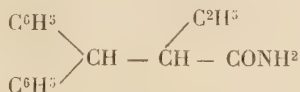
La liqueur se colore fortement. On laisse refroidir, et on ajoute de l'eau avec précaution.

La couche xylénique contient en suspension un corps solide qu'on sépare par essorage. On distille le xylène; il reste une huile qu'on fractionne dans le vide.

On a finalement :

- A) le corps solide séparé par l'essorage de xylène;
- B) une portion qui bout à 120° 200° sous 14 mm.;
- C) une portion bouillant de 200° à 250° sous 14 mm.

A) $\beta\beta$ diphényle α éthylpropionamide.



Le produit solide séparé par essorage, a été recristallisé dans l'alcool à 95°.

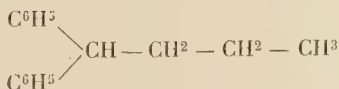
Il se présente en beaux cristaux incolores, solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 151°.

Les chiffres des analyses concordent avec ceux de l'amide $\beta\beta$ diphényle α éthylpropionique.

Analyses :

	I		II
Substance	0 g. 2120		0 g. 2020
CO ²	0 g. 6180		0 g. 5910
H ² O	0 g. 1475		0 g. 1405
	Trouvé p. 100		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ ON
	I	II	
C	79,50	79,79	80,63
H	7,73	7,73	7,51

B) 2, 2 diphénylbutane.



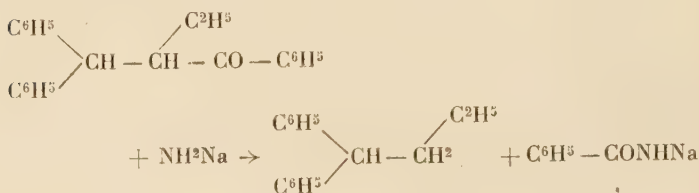
La portion 122°-200° distillée plusieurs fois, nous a fourni un produit qui bout à 152° sous 10 mm.

C'est un liquide mobile, doué d'une odeur de carbure.

L'analyse nous a conduit aux chiffres :

Substance	0 g. 3130	
CO ²	1 g. 0470	
H ² O	0 g. 2365	
	Trouvé p. 100	Calculé pour C ⁶ H ⁵
C	91,23	91,43
H	8,39	8,57

C'est le carbure qui résulte de la coupure de la cétone dans le sens de l'équation :



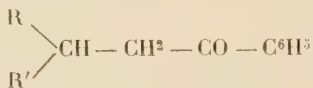
Ce résultat est confirmé par la saponification du résidu laissé par la distillation. Cette saponification donne de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

C) La portion qui bout de 200° à 250° sous 14 mm., dissoute dans le mélange éther-éther de pétrole, laisse déposer des cristaux $\beta\beta$ diphenyléthylpropiophénone non transformée.

CONCLUSION

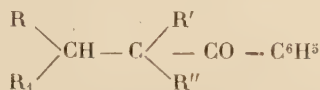
En résumé, dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'action de dérivés organomagnésiens sur la benzalacétophénone et la pipéronalacétophénone.

Nous avons ainsi préparé une série de cétones de la famille des propiophénones substituées en $\beta\beta$.



R étant un radical aromatique, phényle ou méthylènedioxyphényle ; R' un radical aromatique ou aliphatique.

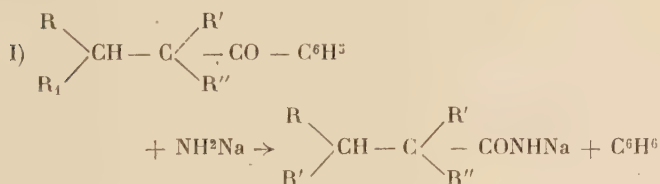
Dans la deuxième partie nous avons substitué en $\alpha\alpha$ les susdites cétones au moyen de l'amidure de sodium et des iodures de méthyle ou éthyle; nous avons ainsi préparé les corps de forme :



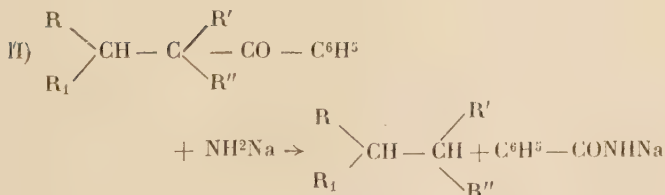
R' et R'' étant un radical méthyle ou éthyle.

Nous avons pu constater que dans le cas où R et R₁ sont des radicaux aromatiques, la deuxième substitution en α se fait très difficilement.

Dans la troisième partie nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium sur les cétones $\beta\beta$ $\alpha\alpha$ substituées. La coupure de ces cétones se fait dans les deux sens possibles et en mêmes proportions :



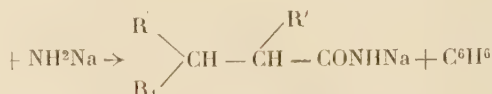
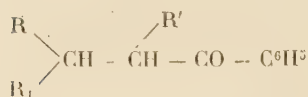
et



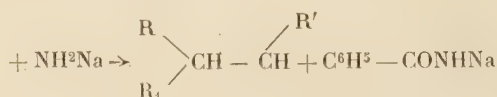
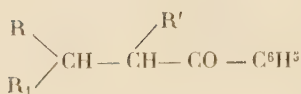
Les acides propioniques $\beta\beta$ $\alpha\alpha$ substitués se préparent facilement par ce procédé.

Enfin nous avons étudié l'action d'un excès d'amidure de sodium sur une cétone monosubstituée en α , à une tempéra-

ture plus élevée : dans ces conditions la cétone, quoiqu'elle monosubstituée se scinde et la coupure a lieu dans les deux sens possibles.



et



On trouve bien comme produits de la réaction, l'amide et le carbure.

Au cours de ces synthèses nous avons préparé les composés suivants qui n'étaient pas encore connus :

- 1) benzaléthylacétophénone.
- 2) $\beta\beta$ phényltolylpropionophénone.
- 3) $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthylpropionophénone.
- 4) $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthylpropionophénone.
- 5) $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylphénylpropionophénone.
- 6) $\beta\beta$ diphenyle α diméthylpropionophénone.
- 7) $\beta\beta$ diphenyle α éthylpropionophénone.
- 8) $\beta\beta$ phényléthyle α méthylpropionophénone.
- 9) $\beta\beta$ phényléthyle α diméthylpropionophénone.
- 10) $\beta\beta$ phényléthyle α éthylpropionophénone.
- 11) $\beta\beta$ phényléthyle α diéthylpropionophénone.
- 12) $\beta\beta$ phényltolyle α méthylpropionophénone.
- 13) $\beta\beta$ phényltolyle α éthylpropionophénone.
- 14) $\beta\beta$ phénylméthoxyphényle α méthylpropionophénone.

- 15) $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthyle α méthylpropionophénone.
- 16) $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylméthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropionophénone.
- 17) $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle α méthylpropionophénone.
- 18) $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropionophénone.
- 19) $\beta\beta$ méthylènedioxyphényléthyle α éthylpropionophénone.
- 20) $\beta\beta$ méthylènedioxyphénylphényle α méthylpropionophénone.
- 21) $\beta\beta$ diphényl $\alpha\alpha$ diméthylpropionamide.
- 22) 1 diphényl 2 méthylpropane.
- 23) 2 méthyle 3 phénylpentane.
- 24) $\beta\beta$ phényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropionamide.
- 25) 3 éthyle 4 phénylhexane.
- 26) ac. $\beta\beta$ phényléthyle $\alpha\alpha$ diméthylpropionique.
- 27) ac. $\beta\beta$ phényléthyle $\alpha\alpha$ diéthylpropionique.
- 28) $\beta\beta$ diphényle α éthylpropionamide.

Comme nous l'avons fait remarquer au cours de ce travail les composés (9) et (18) n'ayant pu être purifiés ni par cristallisation ni par distillation fractionnée nous faisons toute réserve en ce qui concerne leur pureté.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Pouvoir réfringent moléculaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 mai 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

